

(19)

JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07099191 A**

(43) Date of publication of application: **11.04.95**

(51) Int. Cl. **H01L 21/316**  
**H01L 21/768**

(21) Application number: **05284482**

(22) Date of filing: **19.10.93**

(30) Priority: **07.05.93 JP 05106328**  
**15.07.93 JP 05175055**

(71) Applicant: **SONY CORP**

(72) Inventor: **MUROYAMA MASAKAZU**

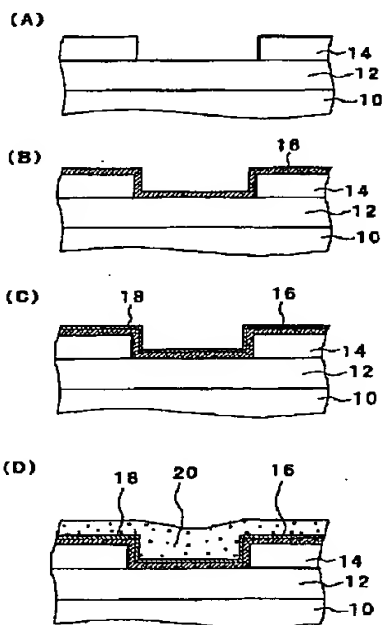
**(54) INSULATING LAYER IN SEMICONDUCTOR  
DEVICE AND ITS FORMATION**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To provide an insulating layer whose dependent property on the surface characteristic of a substratum is small and whose dependent property on a wiring pattern is small and to provide its formation method.

**CONSTITUTION:** An insulating layer is composed of a surface treatment agent which is selected from a group of a compound which has at least one out of a carboxyl group, an amino group, a sulfo group and a nitro group, a compound containing their salt and a surface-active agent. It is composed of a surface treatment layer 18 formed on an interlayer film 16 corresponding to a substrate and of an insulating film 20 formed on the surface treatment layer 18 by the reaction of an organic silicon compound with an oxidizing agent. Alternatively, it is composed of a monomolecular film formed on a substrate and of an insulating film formed on the monomolecular layer. The formation method of the insulating layer is composed of a process wherein the surface treatment layer or the monomolecular film is formed on the surface of the substrate and the insulating film is formed on the surface treatment layer or the monomolecular film by the reaction of the organic silicon compound with the oxidizing agent.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO





(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平 7 - 9 9 1 9 1

(43)公開日 平成 7 年 (1995) 4 月 1 1 日

(51)Int. Cl. °

H01L 21/316

21/768

識別記号

庁内整理番号

C 7352-4M

F I

技術表示箇所

H01L 21/90

P

審査請求 未請求 請求項の数 15 F D (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平 5 - 2 8 4 4 8 2  
(22)出願日 平成 5 年 (1993) 10 月 19 日  
(31)優先権主張番号 特願平 5 - 1 0 6 3 2 8  
(32)優先日 平 5 (1993) 5 月 7 日  
(33)優先権主張国 日本 (J P)  
(31)優先権主張番号 特願平 5 - 1 7 5 0 5 5  
(32)優先日 平 5 (1993) 7 月 1 5 日  
(33)優先権主張国 日本 (J P)

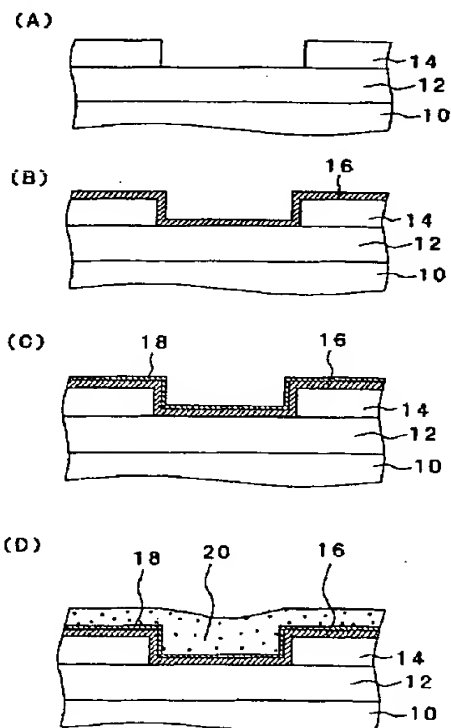
(71)出願人 0 0 0 0 0 2 1 8 5  
ソニー株式会社  
東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号  
(72)発明者 室山 雅和  
東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソ  
ニー株式会社内  
(74)代理人 弁理士 山本 孝久

(54)【発明の名称】半導体装置における絶縁層及びその形成方法

(57)【要約】

【目的】下地の表面特性に対する依存性が少なく、しかも配線パターンに対する依存性も少ない絶縁層及びその形成方法を提供する。

【構成】絶縁層は、カルボキシル基、アミノ基、スルホン酸基又はニトロ基を少なくとも 1 つ有する化合物、これらの塩を含有する化合物及び界面活性剤の群から選択された表面処理剤から成り、基体に相当する層間膜 16 上に形成された表面処理層 18、及び有機シリコン系化合物と酸化剤との反応により表面処理層 18 上に形成された絶縁膜 20 から成る。あるいは又、基体上に形成された単分子膜、及び単分子膜上に形成された絶縁膜から成る。絶縁層形成方法は、(イ)表面処理層若しくは単分子膜を基体表面に形成した後、(ロ)有機シリコン系化合物と酸化剤とを反応させて表面処理層若しくは単分子膜上に絶縁膜を形成する工程から成る。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】基体上に形成された表面処理層、及び有機シリコン系化合物と酸化剤との反応により該表面処理層上に形成された絶縁膜から成り、該表面処理層は、カルボキシル基、アミノ基、スルホン酸基又はニトロ基を少なくとも 1 つ有する化合物、これらの塩を含有する化合物及び界面活性剤の群から選択された表面処理剤から成ることを特徴とする半導体装置における絶縁層。

【請求項 2】界面活性剤は、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤又は両性界面活性剤のうちいずれかのイオン系界面活性剤から少なくとも成ることを特徴とする請求項 1 に記載の半導体装置における絶縁層。

【請求項 3】界面活性剤は、非イオン系界面活性剤から少なくとも成ることを特徴とする請求項 1 に記載の半導体装置における絶縁層。

【請求項 4】基体上に形成された単分子膜、及び有機シリコン系化合物と酸化剤との反応により該単分子膜上に形成された絶縁膜から成ることを特徴とする半導体装置における絶縁層。

【請求項 5】単分子膜は、カルボキシル基、アミノ基、スルホン酸基又はニトロ基を少なくとも 1 つ有する化合物、あるいはこれらの塩を含有する化合物から成ることを特徴とする請求項 4 に記載の半導体装置における絶縁層。

【請求項 6】絶縁膜には、リン (P)、ホウ素 (B) 又はヒ素 (As) の少なくともいずれかが含有されていることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項に記載の半導体装置における絶縁層。

【請求項 7】(イ) カルボキシル基、アミノ基、スルホン酸基又はニトロ基を少なくとも 1 つ有する化合物、これらの塩を含有する化合物及び界面活性剤の群から選択された表面処理剤から成る表面処理層を基体表面に形成する工程と、

(ロ) 有機シリコン系化合物と酸化剤とを反応させて該表面処理層上に絶縁膜を形成する工程、から成ることを特徴とする半導体装置における絶縁層形成方法。

【請求項 8】基体表面における表面処理層の形成は、基体を液状の表面処理剤に浸漬する浸漬処理から成ることを特徴とする請求項 7 に記載の半導体装置における絶縁層形成方法。

【請求項 9】基体表面における表面処理層の形成は、基体表面に液状の表面処理剤を塗布する塗布処理から成ることを特徴とする請求項 7 に記載の半導体装置における絶縁層形成方法。

【請求項 10】界面活性剤は、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤又は両性界面活性剤のうちいずれかのイオン系界面活性剤から少なくとも成ることを特徴とする請求項 7 乃至請求項 9 のいずれか 1 項に記載の半導体装置における絶縁層形成方法。

【請求項 11】界面活性剤は、非イオン系界面活性剤から少なくとも成ることを特徴とする請求項 7 乃至請求項 9 のいずれか 1 項に記載の半導体装置における絶縁層形成方法。

【請求項 12】(イ) 基体表面に単分子膜を形成する工程と、

(ロ) 有機シリコン系化合物と酸化剤とを反応させて該単分子膜上に絶縁膜を形成する工程、から成ることを特徴とする半導体装置における絶縁層形成方法。

10 【請求項 13】基体表面における単分子膜の形成は、単分子膜材料に対して溶解性の無い溶媒上に単分子膜材料を展開して単分子膜を成膜した後、該単分子膜を基体表面に転写する工程から成ることを特徴とする請求項 12 に記載の半導体装置における絶縁層形成方法。

【請求項 14】単分子膜材料は、カルボキシル基、アミノ基、スルホン酸基又はニトロ基を少なくとも 1 つ有する化合物、あるいはこれらの塩を含有する化合物から成ることを特徴とする請求項 12 又は請求項 13 に記載の半導体装置における絶縁層形成方法。

20 【請求項 15】絶縁膜に、リン (P)、ホウ素 (B) 又はヒ素 (As) の少なくともいずれかを含有させることを特徴とする請求項 7 乃至請求項 14 のいずれか 1 項に記載の半導体装置における絶縁層形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体装置における絶縁層及びその形成方法に関する。本発明は、例えば、微細化・多層化された配線構造を有する半導体装置の製造分野に適用することができる。

## 30 【0002】

【従来の技術】半導体装置の高集積化に伴い、配線技術は微細化・多層化の方向に進んでいる。しかしながら、半導体装置の高集積化が半導体装置の信頼性を低下させる要因となる場合がある。例えば、通常、半導体基板に形成された不純物拡散領域や下層配線層の上に絶縁膜を形成し、かかる絶縁膜上にアルミニウムあるいはアルミニウム系合金（以下、Al 系合金とも呼ぶ）から成る上層配線層を形成する。配線の微細化・多層化の進展の結果、上層配線層の下地である絶縁膜の段差が大きく且つ急峻になっている。これが、絶縁膜の上に形成される上層配線層の加工精度や信頼性を低下させる原因となっている。Al 系合金の段差被覆性の大幅な改善ができない現在、絶縁膜の平坦性を向上させる必要がある。

【0003】これまでに、下記の表 1 に示した絶縁膜の各種形成技術及び平坦化技術が報告されている（プレスジャーナル社刊 月刊 Semiconductor World 1989 年 11 月号 第 81 頁参照）。

## 【0004】

## 【表 1】

30

40

3  
絶縁膜の形成技術及び平坦化技術

方 式		原 理	利 点	問 題 点
有機シラン系 CVD	プラズマ CVD	表面反応が 支配的なプロセス	膜質が良くコンフォー マル形状に近い	従来法からの改善 が少ない
	減圧CVD		コンフォーマル形状	膜質クラック耐性
	常圧CVD		狭い隙間を埋め込める フロー形状	膜 質
加工整形	バイアス スパッタ	膜形成と同時に スパッタエッチ を行い角をとる	シンプル（膜形成と同 時に平坦化できる）	平坦性のパターン 依存性 ダメージ
	バイアス ECRCVD			
塗 布	無機SOG	液体のため凹部 に厚く溜まる	工程が容易 処理能力が大きい	膜質 クラック耐性
	有機SOG		無機SOGより厚く 塗布できる	酸素プラズマ耐性
	有機樹脂		工程が容易 低誘電率	加工性 膜質
リフロー	高温熱処理	熱処理により 軟化する	工程が容易	高温熱処理が必要
エッチバック	(スパッタ) エッチバック	(スパッタ) エッ チバックにより角 をとる	工程が容易	従来法からの 改善が少ない
	マスク材	マスク材（レジス ト）を塗布し平坦 な表面をエッチン グする	汎 用 性	制 御 性

【0005】従来、この種の絶縁膜の形成技術及び平坦化技術としては、表1に示したように、例えば、有機シラン系ガスを用いて化学気相成長（以下CVDという）を行う方法、絶縁膜形成と同時にスパッタエッチングを行い角をとるバイアススパッタ技術やバイアスECRCVD技術、SOG（Spin On Glass）等を塗布する平坦化技術、絶縁膜を高温熱処理してリフローさせるリフロー法、マスク材を用いたエッチバック法等が知られている。

【0006】しかしながら、これらの従来技術を微細化・多層化された配線構造に適用した場合、配線間隔が広い場合に絶縁膜の平坦化が不足すること、配線間隔が狭い場合に配線と配線の間の絶縁膜に「す（ポイド）」が発生し絶縁膜の信頼性が低下することが指摘されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】このような問題点を解決するための一手段として、常圧下でTEOS (Tetrae

hoxysilane)とオゾン ( $O_3$ ) とを反応させる技術が注目されている。しかしながら、常圧 $O_3$ -TEOS技術は下地表面における反応を利用しているため、下地と絶縁膜との親和性が異なると、生成する絶縁膜の膜質や成長速度が変化することが知られている。即ち、下地の親水性が高い場合、 $O_3$ -TEOS膜の下地依存性が高くなり、モフォロジーの悪い絶縁膜が形成されてしまう。一方、下地の疎水性が高い場合、 $O_3$ -TEOS膜の下地依存性は低くなる。特に、ノンドープ、即ち不純物を含有していない $O_3$ -TEOS膜を熱酸化膜上に形成する場合、下地依存性が大きい。TEOSに限らず、その他の有機シリコン系化合物と $O_3$ から形成される絶縁膜においても同様の問題が生じる。

【0008】このような $O_3$ -TEOS膜の下地依存性を改善するための種々の方法が提案されている。例えば、低濃度の $O_3$ とTEOSとを反応させて第1段階の成膜を行って下地依存性の少ない絶縁膜を形成し、次に、高濃度の $O_3$ とTEOSとを反応させて第2段階の

成膜を行ってカバレッジに優れた絶縁膜を形成する2段階成膜法がある。この方法は、例えば、1990 VME Conference (IEEE) 第187~192頁に記載されている。この方法においては、第1段階で100nm程度の厚さの絶縁膜を成膜する必要があると報告されているが、この第1段階で成膜された絶縁膜は一般にカバレッジが悪く、しかも相当厚く成膜せざるを得ず、配線間を絶縁膜で確実に埋め込むことが困難である。

【0009】本出願人は、 $O_2$ -TEOS膜の形成前に熱酸化膜から成る下地の表面を窒素系ガスでプラズマ処理する方法を特願平5-77039号にて提案した。この方法によって、下地の表面の親水性が低減され、下地依存性が少なく、良質且つ安定した絶縁膜を下地上に形成することができる。この方法は効果的であるが、プラズマ処理による改質であるために、下地表面の処理効果に時間依存性があり、プラズマ処理後の放置時間によって処理効果が低減し、安定した下地表面を形成することができないという問題がある。また、プラズマ処理によるスルーボットの低下という問題もある。

【0010】更に、 $O_2$ -TEOS膜の形成前に、下地の表面にエタノールを塗布し、これによって下地の表面を疎水化する技術が提案されている。この技術は、例えば、Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 32 (1993) pp. L110 ~ L112 に記載されている。この方法は効果があるものの、エタノールの下地への吸着力が弱く、高温ではその効果が低減する。また、この方法では、配線間の間隔が狭い場合、下地依存性は抑制され、しかも絶縁膜の埋め込み特性が向上する。しかしながら、配線間隔が広い場合には、処理比表面積が少なくなるために、相対的に絶縁膜単位面積当りのエタノール濃度が高くなるという問題が発生する。これにより、絶縁膜単位面積当りのエタノール濃度に配線パターン依存性が発生し、絶縁膜の膜厚差が大きくなり、その結果、絶縁膜の平坦性が劣化するという問題が生じる。

【0011】従って、本発明の目的は、下地（基体）の表面特性に対する依存性が少なく、しかも配線パターンに対する依存性も少ない絶縁層及びその形成方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するための本発明の第1の態様に係る半導体装置における絶縁層は、基体上に形成された表面処理層及び有機シリコン系化合物と酸化剤との反応により表面処理層上に形成された絶縁膜から成り、表面処理層は、カルボキシル基、アミノ基、スルホン酸基又はニトロ基を少なくとも1つ有する化合物、これらの塩を含有する化合物、及び界面活性剤の群から選択された表面処理剤から成ることを特徴とする。表面処理層は、単分子層あるいは多分子層とすることができる。

【0013】この第1の態様に係る絶縁層においては、

界面活性剤を、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤又は両性界面活性剤のうちいずれかのイオン系界面活性剤から少なくとも構成し、あるいは又、非イオン系界面活性剤から少なくとも構成することができる。

【0014】上記の目的を達成するための本発明の第2の態様に係る半導体装置における絶縁膜は、基体上に形成された単分子膜、及び有機シリコン系化合物と酸化剤との反応により単分子膜上に形成された絶縁膜から成ることを特徴とする。

【0015】この第2の態様に係る絶縁膜においては、単分子膜を、カルボキシル基、アミノ基、スルホン酸基又はニトロ基を少なくとも1つ有する化合物、あるいはこれらの塩を含有する化合物から構成することができる。

【0016】これらの第1及び第2の態様に係る絶縁層においては、絶縁膜に、リン(P)、ホウ素(B)又はヒ素(As)の少なくともいずれかを不純物として含有させることができる。

【0017】上記の目的を達成するための、本発明の第1の態様に係る半導体装置における絶縁層形成方法は、

(イ)カルボキシル基、アミノ基、スルホン酸基又はニトロ基を少なくとも1つ有する化合物、これらの塩を含有する化合物及び界面活性剤の群から選択された表面処理剤から成る表面処理層を基体表面に形成する工程と、

(ロ)有機シリコン系化合物と酸化剤とを反応させて表面処理層上に絶縁膜を形成する工程、から成ることを特徴とする。表面処理層は、単分子層あるいは多分子層とすることができる。

【0018】この第1の態様に係る絶縁層形成方法においては、基体表面における表面処理層の形成は、基体を液状の表面処理剤に浸漬する浸漬処理から構成することができ、あるいは又、基体表面に液状の表面処理剤を塗布する塗布処理から構成することができる。界面活性剤を、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤又は両性界面活性剤のうちいずれかのイオン系界面活性剤から少なくとも構成し、あるいは又、非イオン系界面活性剤から少なくとも構成することができる。

【0019】上記の目的を達成するための本発明の第2の態様に係る半導体装置における絶縁層形成方法は、

(イ)基体表面に単分子膜を形成する工程と、(ロ)有機シリコン系化合物と酸化剤とを反応させて単分子膜上に絶縁膜を形成する工程から成ることを特徴とする。

【0020】この第2の態様に係る絶縁層形成方法においては、基体表面における単分子膜の形成は、単分子膜材料に対して溶解性の無い溶媒上に単分子膜材料を展開して単分子膜を成膜した後、単分子膜を基体表面に転写する工程（所謂ラングミュア・プロジェクト法）から構成することができる。また、単分子膜材料は、カルボキシル基、アミノ基、スルホン酸基又はニトロ基を少なくとも1つ有する化合物、あるいはこれらの塩を含有する

化合物から構成することができる。

【0021】これらの第1及び第2の態様に係る絶縁層形成方法においては、絶縁膜に、リン(P)、ホウ素(B)又はヒ素(As)の少なくともいずれかを不純物として含有させることができる。

【0022】

【作用】本発明においては、表面処理層上若しくは単分子膜が基体表面に形成されているため、基体表面に均一に疎水性が付与される。その結果、成膜される絶縁膜の下地依存性が低減され、基体表面全域に良質で安定した平坦な絶縁膜を形成することができる。表面処理剤は微細な配線間にも、また配線間隔が広い場合にも、配向性良く入り込み、表面処理層が配線と配線の間の基体表面に確実に形成されるので、従来技術であるエタノールに比べて高い疎水処理作用を奏する。その結果、微細な配線間への絶縁膜の埋め込みが良好となる。また、単分子膜を形成することによって、基体表面に一層均一に疎水性が付与され、疎水処理作用が配線パターンの疎密に依存することがより少なくなる。

【0023】絶縁膜に、リン(P)、ホウ素(B)又はヒ素(As)の少なくともいずれかを不純物として含有させることによって、絶縁膜のリフロー温度の低温化を図ることができると共に、ナトリウム(Na)などのゲッター作用を奏する。

【0024】

【実施例】以下、図面を参照して、本発明を実施例に基づき説明する。尚、実施例1～実施例5は、本発明の第1の態様に係る半導体装置における絶縁層、並びに第1の態様に係る半導体装置における絶縁層形成方法に関する。また、実施例6及び実施例7は、本発明の第2の態様に係る半導体装置における絶縁層、並びに第2の態様に係る半導体装置における絶縁層形成方法に関する。

【0025】(実施例1)実施例1～実施例5は、本発明の第1の態様に係る半導体装置における絶縁層、並びに第1の態様に係る半導体装置における絶縁層形成方法に関する。図1の(D)に半導体装置の模式的な一部断面図を示す実施例1の半導体装置における絶縁層は、基体である層間膜16上に形成された表面処理層18、及び有機シリコン系化合物と酸化剤との反応により表面処理層18上に形成された絶縁膜20から成る。尚、図1中、10はシリコン半導体基板から成る基板、12は層間絶縁層、14はAl系合金から成る配線である。また、基体である層間膜16はSiO<sub>2</sub>から成り、絶縁膜20の膜質を補う目的で形成される。

【0026】実施例1においては、表面処理層18は、界面活性剤としても機能し得る、カルボキシル基を有する化合物であるプロピオン酸(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>COOH)から成る。また、有機シリコン系化合物はテトラエトキシシラン(TEOS)から成り、酸化剤はオゾン(O<sub>3</sub>)から成り、これらの反応によって形成される絶縁膜20はS

iO<sub>2</sub>から成る。

【0027】実施例1の絶縁層形成方法においては、基体である層間膜16表面における表面処理層18の形成は、液状の表面処理剤(具体的にはプロピオン酸水溶液)に基体を浸漬する浸漬処理から成る。

【0028】以下、実施例1の絶縁層形成方法を、半導体装置の模式的な一部断面図である図1を参照して説明する。

【0029】[工程-100] 先ず、シリコン半導体基板等から成る基板10上に、通常のCVD法にてSiO<sub>2</sub>から成る層間絶縁層12を形成する。次いで、通常のスパッタ法、フォトリソグラフィ技術及びドライエッチング技術によって、Al系合金から成る配線14を層間絶縁層12上に形成する(図1の(A)参照)。その後、次の工程で成膜される絶縁膜20の膜質を向上させるために、SiO<sub>2</sub>から成る薄い層間膜16を通常のプラズマCVD法で形成する(図1の(B)参照)。層間膜16が基体に相当する。層間膜16の形成条件を、例えば以下のとおりとすることができる。

原料ガス : TEOS/O<sub>2</sub>=350/350 sccm  
温度 : 400°C  
RFパワー : 400W

【0030】[工程-110] その後、層間膜16の上にプロピオン酸から成る表面処理層18を形成する(図1の(C)参照)。表面処理層18は、疎水性の単分子層若しくは多分子層である。具体的には、5%のプロピオン酸水溶液に基板10全体を浸漬し、次に、基板10をかかえる水溶液から取り出し、洗浄・乾燥する。この状態では、プロピオン酸のカルボキシル基がSiO<sub>2</sub>から成る層間膜16の表面と水素結合を形成し、表面処理層18の表面側にアルキル基が位置して配列する。このため、プロピオン酸から成る表面処理層18は、安定した表面処理層となる。また、プロピオン酸は、間隔の狭い配線間や基体の段差部分においても配向性良く付着するので、均一な疎水性の表面処理層が形成される。

【0031】[工程-120] 次に、常圧CVD法にて、表面処理層18上に絶縁膜20を形成する(図1の(D)参照)。絶縁膜20の形成のために従来の常圧CVD装置を用いた。SiO<sub>2</sub>から成る絶縁膜20の形成条件を、以下に例示する。

原料ガス : TEOS/O<sub>2</sub>=1000/2000 sccm  
温度 : 390°C  
膜厚 : 300nm

【0032】絶縁膜20の形成前に、予めプロピオン酸から成る表面処理層18を形成することにより、基体である層間膜16上に絶縁膜20を均一に成膜することができ、「す(ボイド)」の発生の無い平坦な絶縁膜20を形成することができる。

【0033】(実施例2) 実施例2においては、表面処

理層 18 は、界面活性剤としても機能し得る、アミノ基を有する化合物であるエチルアミン ( $C_2H_5NH_2$ ) から成る。また、有機シリコン系化合物はテトラエトキシシラン (TEOS) から成り、酸化剤は  $H_2O$  から成り、これらの反応によって形成される絶縁膜 20 は  $SiO_2$  から成る。

【0034】実施例 2 の絶縁層形成方法においては、基体である層間膜 16 の表面における表面処理層 18 の形成は、液状の表面処理剤 (具体的にはエチルアミン) を基体表面に塗布する塗布処理から成る。以下、実施例 2 の絶縁層形成方法を説明する。

【0035】【工程-200】先ず、実施例 1 の【工程-100】と同様の工程を経て、基板 10 上に、層間絶縁層 12、配線 14 及び層間膜 16 を形成する (図 1 の (B) 参照)。

【0036】【工程-210】次に、基体である層間膜 16 の上にエチルアミンから成り、疎水性を有する単分子層若しくは多分子層の表面処理層 18 を形成する (図 1 の (C) 参照)。スピナーに基板 10 を装着し、エチルアミンを滴下しながら基板 10 を回転させてスピコートすることによって、表面処理層 18 を形成することができる。

【0037】【工程-220】次に、減圧 CVD 法にて、表面処理層 18 上に絶縁膜 20 を形成する。絶縁膜 20 の形成のために従来の減圧 CVD 装置を用いた。  $SiO_2$  から成る絶縁膜 20 の形成条件を、以下に例示する。

原料ガス :  $TEOS/H_2O = 500/100$  sccm  
 圧力 :  $1.3 \times 10^{-1}$  Pa  
 温度 :  $150^\circ C$   
 RF パワー : 350 W  
 膜厚 : 300 nm

【0038】絶縁膜 20 の形成前に、予めエチルアミンから成る表面処理層 18 を形成することにより、基体である層間膜 16 上に絶縁膜 20 を均一に成膜することができる。それ故、「す (ボイド)」の発生の無い平坦な絶縁膜 20 を形成することができる。尚、エチルアミンから成る表面処理層 18 を、実施例 1 と同様に浸漬処理にて形成することもできる。

【0039】(実施例 3) 実施例 3 においては、表面処理層 18 は、界面活性剤としても機能し得る、カルボキシル基を含有したアンモニウム塩であるプロピオン酸アンモニウムから成る。また、有機シリコン系化合物はテトラエトキシシラン (TEOS) から成り、酸化剤は  $O_2$  から成る。絶縁膜 20 は P (リン) を含有する PSG から成る。

【0040】実施例 3 の絶縁層形成方法においては、基体である層間膜 16 の表面における表面処理層 18 の形成は、液状の表面処理剤 (具体的にはプロピオン酸アン

モニウム水溶液) に基体を浸漬する浸漬処理から成る。以下、実施例 3 の絶縁層形成方法を説明する。

【0041】【工程-300】先ず、実施例 1 の【工程-100】と同様の工程を経て、基板 10 上に、層間絶縁層 12、配線 14 及び層間膜 16 を形成する (図 1 の (B) 参照)。

【0042】【工程-310】その後、層間膜 16 の上にプロピオン酸アンモニウムから成り、疎水性を有する単分子層若しくは多分子層の表面処理層 18 を形成する (図 1 の (C) 参照)。即ち、プロピオン酸アンモニウム水溶液に基板 10 全体を浸漬し、次に、基板 10 をかかる水溶液から取り出し、洗浄・乾燥する。

【0043】【工程-320】次に、常圧 CVD 法にて表面処理層 18 上に絶縁膜 20 を形成する。絶縁膜 20 の形成のために従来の常圧 CVD 装置を用いた。PSG から成る絶縁膜 20 の形成条件を、以下に例示する。尚、CVD ガスとしてリン (P) を含む TMP (tetramethyl phosphite) を原料ガスに加えた。

原料ガス :  $TEOS/O_2/TMP = 1000/2000/40$  sccm  
 温度 :  $390^\circ C$   
 膜厚 : 300 nm

【0044】尚、不純物を含むガスとして TMP を用いたが、リンを含む他のガスを用いることが可能である。また、リン以外にもホウ素 (B)、ヒ素 (As) 等を含むガスを添加することにより、リフロー性のよい絶縁膜を形成することができる。

【0045】(実施例 4) 実施例 4 においては、表面処理層 18 は、多価アルコール型の非イオン系界面活性剤であるペンタエリトリトールバルミチン酸エステルから成る。また、有機シリコン系化合物はテトラエトキシシラン (TEOS) から成り、酸化剤は  $O_2$  から成る。絶縁膜 20 は  $SiO_2$  から成る。

【0046】実施例 4 の絶縁層形成方法においては、基体である層間膜 16 の表面における表面処理層 18 の形成は、液状の表面処理剤 (具体的にはペンタエリトリトールバルミチン酸エステル溶液) に基体を浸漬する浸漬処理から成る。以下、実施例 4 の絶縁層形成方法を説明する。

【0047】【工程-400】先ず、実施例 1 の【工程-100】と同様の工程を経て、基板 10 上に、層間絶縁層 12、配線 14 及び層間膜 16 を形成する (図 1 の (B) 参照)。

【0048】【工程-410】その後、層間膜 16 の上にペンタエリトリトールバルミチン酸エステルから成る表面処理層 18 を形成する (図 1 の (C) 参照)。即ち、5% ペンタエリトリトールバルミチン酸エステル溶液に基板 10 全体を浸漬し、次に、基板 10 をかかる溶液から取り出し、洗浄・乾燥する。ペンタエリトリトールバルミチン酸エステルは、カルボキシル基が基体



である層間膜16の表面と水素結合を形成し、一方、表面処理層18の表面側にアルキル基を配置した状態で、基体である層間膜16の表面に配列する。このため安定な表面処理層を形成できる。

【0049】【工程-420】次いで、実施例1の【工程-120】と同様に、絶縁膜20を形成する。

【0050】実施例4においては、表面処理剤として、多価アルコール型の非イオン系界面活性剤であるペンタエリスリトールパルミチン酸エステルから成る界面活性剤を用いたが、適宜変更可能である。

【0051】例えばポリエチレングリコール型として分類される界面活性剤として以下の化合物を例示することができる。高級アルコールエチレンオキシド付加物として、例えば、ステアリン酸ポリエチレンオキシド及びラウリン酸ポリエチレンオキシドを挙げることができる。アルキルフェノールエチレンオキシド付加物として、例えばノニルフェノールエチレンオキシドを挙げることができる。また、脂肪酸エチレンオキシド付加物として、例えば、オレイン酸ポリエチレンオキシドを挙げることができる。更に、高級アルキルアミンエチレンオキシド付加物として、例えば、ステアリアルアミンエチレンオキシドを挙げることができる。また、脂肪酸アミドエチレンオキシド付加物として、例えば、オレイン酸アミドエチレンオキシドを挙げることができる。更に、ポリプロピレングリコールエチレンオキシドとして、例えば、ポリプロピレングリコールエチレンオキシドを挙げることができる。

【0052】また、多価アルコール型として分類される界面活性剤として以下の化合物を例示することができる。グリセロールの脂肪酸エステルとして、例えば、グリセリンラウリン酸モノエステルを挙げることができる。ペンタエリスリトール脂肪酸エステルとして、例えば、ペンタエリスリトールモノステアリン酸エステルを挙げることができる。ソルビトール及びソルビタンの脂肪酸エステルとして、例えば、ソルビットパルミチン酸モノエステルを挙げることができる。アルカノールアミン類の脂肪酸アミドとして、例えば、ラウリン酸ジエタノールアミドを挙げることができる。

【0053】（実施例5）実施例5においては、表面処理層18は、イオン系界面活性剤であるテトラメチルアンモニウムクロライドから成る。また、有機シリコン系化合物はテトラエトキシシラン（TEOS）から成り、酸化剤は $O_3$ から成る。絶縁膜20は $SiO_2$ から成る。

【0054】実施例5の絶縁層形成方法においては、基体である層間膜16の表面における表面処理層18の形成は、液状の表面処理剤（具体的にはテトラメチルアンモニウムクロライド）を基体表面に塗布する塗布処理から成る。以下、実施例5の絶縁層形成方法を説明する。

【工程-500】先ず、実施例1の【工程-100】と同様の工程を経て、基板10上に、層間絶縁層12、配

線14及び層間膜16を形成する（図1の（B）参照）。

【0055】【工程-510】その後、スピンコート法によって、テトラメチルアンモニウムクロライドから成る表面処理層18を基体である層間膜16上に形成する（図1の（C）参照）。次いで、余剰の表面処理剤を水洗により除去し、表面処理が完了する。尚、スピンコート法の代わりに浸漬処理によって表面処理層18を基体表面に形成することも可能である。

10 【0056】【工程-520】次いで、実施例1の【工程-120】と同様に、絶縁膜20を形成する。

【0057】実施例5においては、界面活性剤として、テトラメチルアンモニウムクロライドを用いたが、適宜変更可能である。

【0058】例えばカチオン系界面活性剤に分類される界面活性剤として以下の化合物を例示することができる。アルキルアミン型として、例えば、ジメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムクロライド、ラウリルメチルアンモニウムクロライド及び라우リルトリメチルアンモニウムクロライドを挙げることができる。エタノールアミン型として、例えば、モノエタノールアミノモノステアレート及びトリエタノールアミノモノステアレートを挙げることができる。ポリエチレンアミン型として、ヒドロキシエチルステアリアルアミンを挙げることができる。

【0059】（実施例6）実施例6及び実施例7は、本発明の第2の態様に係る半導体装置における絶縁層、並びに第2の態様に係る半導体装置における絶縁層形成方法に関する。図2の（C）に半導体装置の模式的な一部断面図を示す実施例6の半導体装置における絶縁層は、基体である層間膜16上に形成された単分子膜18A、及び有機シリコン系化合物と酸化剤との反応により単分子膜18A上に形成された絶縁膜20から成る。尚、図2中、10はシリコン半導体基板から成る基板、12は層間絶縁層、14はAl系合金から成る配線である。また、基体である層間膜16は $SiO_2$ から成る。

【0060】実施例6においては、単分子膜18Aは、カルボキシル基を有する化合物である高級脂肪酸のミリスチン酸（ $CH_3(CH_2)_{10}COOH$ ）から成る。また、有機シリコン系化合物はテトラエトキシシラン（TEOS）から成り、酸化剤はオゾン（ $O_3$ ）から成り、これらの反応によって形成される絶縁膜20は $SiO_2$ から成る。

【0061】実施例6の絶縁層形成方法においては、基体である層間膜16の表面における単分子膜18Aの形成は、単分子膜材料に対して溶解性の無い溶媒上に単分子膜材料を展開して単分子膜を成膜した後、単分子膜を基体表面に転写する工程（所謂ラングミュア・プロジェクト法）から成る。溶媒として純水を使用し、単分子膜材料としてミリスチン酸を用いる。

【 0 0 6 2 】 実施例 1 ~ 実施例 5 においては単分子層若しくは多分子層の表面処理層 1 8 の形成を浸漬処理あるいは塗布処理にて行った。このような処理法においては、配線パターンや基体の凹凸に依存して表面処理層の厚さが変動する場合があります、その結果、配線パターンや基体の凹凸に依存して基体表面の疎水化処理効果が不均一になる場合があります。これに対して、実施例 6 においては、予め単分子膜を成膜した後、単分子膜を基体表面に転写する。このような方法を採用することによって、配線パターンや基体の凹凸に依存することなく、均一な単分子膜を基体上に形成することができる。また、単分子膜を形成することによって、半導体装置のカーボンによる汚染を減少させることができ、半導体装置からの脱ガスも減少させることができる。

【 0 0 6 3 】 以下、図 2 及び図 3 を参照して説明して、実施例 6 の絶縁層形成方法を説明する。

【 0 0 6 4 】 【 工程 - 6 0 0 】 先ず、実施例 1 の 【 工程 - 1 0 0 】 と同様の工程を経て、基板 1 0 上に、層間絶縁層 1 2、配線 1 4 及び層間膜 1 6 を形成する（図 2 の（A）参照）。

【 0 0 6 5 】 【 工程 - 6 1 0 】 次に、単分子膜材料に対して溶解性の無い溶媒上に単分子膜材料を展開して単分子膜を成膜した後、単分子膜を基体表面に転写することによって、基体である層間膜 1 6 の表面に単分子膜 1 8 A を形成する。具体的には、図 3 の（A）に示すように、処理槽 3 0 に単分子膜材料に対して溶解性の無い溶媒である展開溶媒 3 2（実施例 6 においては純水）を入れておく。また、層間絶縁層 1 2、配線 1 4 及び層間膜 1 6 が形成された基板 1 0 も処理槽 3 0 に入れておく。そして、単分子膜材料 3 4（実施例 6 においてはミリスチン酸）を展開溶媒 3 2 上で展開する（図 3 の（A）参照）。その後、単分子膜を成膜するために、展開面積を減少させるようにテフロン板 3 6 を図 3 の（B）に示す矢印の方向に移動させて、単分子膜 1 8 A を展開溶媒 3 2 の表面に成膜する。次に、テフロン板 3 6 の動きに連動させて、基板 1 0 を引き上げる。尚、引き上げ装置は図示していない。これによって、展開溶媒 3 2 の表面に成膜された単分子膜 1 8 A が基体である層間膜 1 6 の表面に転写される（図 2 の（B）及び図 3 の（C）参照）。

【 0 0 6 6 】 この状態では、ミリスチン酸のカルボキシル基が  $\text{SiO}_2$  から成る層間膜 1 6 の表面と水素結合を形成し、この単分子膜 1 8 A の表面側にアルキル基が位置して配列する。このため、ミリスチン酸から成る単分子膜 1 8 A は、安定した表面処理層となる。

【 0 0 6 7 】 【 工程 - 6 2 0 】 次に、単分子膜 1 8 A 上に絶縁膜 2 0 を形成する（図 2 の（C）参照）。絶縁膜 2 0 の形成のために従来の常圧 CVD 装置を用いた。 $\text{SiO}_2$  から成る絶縁膜 2 0 の形成条件を、実施例 1 の 【 工程 - 1 2 0 】 と同様とすることができる。

【 0 0 6 8 】 予めミリスチン酸から成る単分子膜 1 8 A を成膜した後、絶縁膜 2 0 の形成前に基体である層間膜 1 6 上に転写することにより、配線パターンや基体の凹凸に影響されることなく、基体である層間膜 1 6 上に絶縁膜 2 0 が一層均一に成膜される。

【 0 0 6 9 】（実施例 7）実施例 7 においては、単分子膜 1 8 A はプロピオン酸 ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ ) から成る。また、有機シリコン系化合物はテトラエトキシシラン (TEOS) から成り、酸化剤はオゾン ( $\text{O}_3$ ) から成り、これらの反応によって形成される絶縁膜 2 0 は  $\text{SiO}_2$  から成る。また、実施例 7 の表面処理層の形成方法においては、溶媒としてアセトンを使用し、単分子膜材料としてプロピオン酸を用いる。一般に、単分子膜の炭素含有量を低減するために低分子化した場合、単分子膜材料が水溶性になる。

【 0 0 7 0 】 【 工程 - 7 0 0 】 先ず、実施例 1 の 【 工程 - 1 0 0 】 と同様の工程を経て、基板 1 0 上に、層間絶縁層 1 2、配線 1 4 及び層間膜 1 6 を形成する（図 2 の（A）参照）。

【 0 0 7 1 】 【 工程 - 7 1 0 】 次に、単分子膜材料に対して溶解性の無い溶媒である展開溶媒 3 2 としてアセトンを用い、単分子膜材料としてプロピオン酸を用いて、実施例 6 の 【 工程 - 6 1 0 】 と同様の方法で、展開溶媒 3 2 の表面に成膜された単分子膜 1 8 A を基体である層間膜 1 6 の表面に転写する。

【 0 0 7 2 】 【 工程 - 7 2 0 】 次に、単分子膜 1 8 A 上に絶縁膜 2 0 を形成する（図 2 の（C）参照）。絶縁膜 2 0 の形成のために従来の CVD 装置を用いた。 $\text{SiO}_2$  から成る絶縁膜 2 0 の形成条件を、以下に例示する。

原料ガス :  $\text{TEOS}/\text{O}_3 = 500/2000 \text{ sccm}$   
 圧力 :  $6 \times 10^{-4} \text{ Pa}$   
 温度 :  $400^\circ \text{C}$   
 膜厚 :  $300 \text{ nm}$

【 0 0 7 3 】 以上、各実施例について説明したが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではなく、各種の変更が可能である。実施例にて説明した数値や条件は例示であり、適宜変更することができる。

【 0 0 7 4 】 例えば、実施例においては有機シリコン系化合物として TEOS を用いたが、 $\text{Si}$  アルコキシド及びその他使用できる有機シリコン化合物として、アルコキシシラン類、アルコキシアセトキシシラン類、鎖状ポリシロキサン類、環状ポリシロキサンの 4 種類について以下に列挙する。

【 0 0 7 5 】（アルコキシシラン類）

テトラメトキシシラン :  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  ,  
 テトライソプロポキシシラン :  $\text{Si}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$  ,  
 テトラターシャリプトキシシラン :  $\text{Si}(\text{t-OC}_3\text{H}_7)_4$  ,

【 0 0 7 6 】（アルコキシアセトキシシラン類）

ジイソプロポキシジアセトキシシラン (DADBS) :  
 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{OCOCH}_3)_2$ ;

【0077】(鎖状ポリシロキサン類)

ヘキサメチルジシロキサン (HMDS) :  $\text{Si}_2\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$

【0078】(環状ポリシロキサン類)

オクタメチルシクロテトラシロキサン (OMCTS) :  
 $\text{Si}_4\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$ ;

テトラメチルシクロテトラシロキサン (TOMCATS) :  
 $\text{Si}_4\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$ ;

【0079】また、実施例においては、絶縁膜 20 を成膜するために用いた酸化剤は  $\text{O}_2$ 、若しくは  $\text{H}_2\text{O}$  であったが、その他、 $\text{O}_3$ 、 $\text{N}_2\text{O}$  などの酸素原子を含有する各種の酸化剤を選択することが可能である。

【0080】更に、実施例においては、表面処理剤として、カルボキシル基を有するプロピオン酸、アミノ基を有するエチルアミン、カルボキシル基を含有したアンモニウム塩であるプロピオン酸アンモニウムを用いたが、これらに限定されるものではなく、カルボキシル基、アミノ基、スルホン酸基、ニトロ基を少なくとも 1 つ有する高極性化合物、あるいは、これらの塩を含有する高極性化合物を用いることができる。また、単分子膜材料として、カルボキシル基、アミノ基、スルホン酸基又はニトロ基を少なくとも 1 つ有する化合物、あるいはこれらの塩を含有する化合物を用いることができる。例えば、実施例 6 あるいは実施例 7 においては、他にも、正吉草酸 ( $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{COOH}$ )、プロピルアミン ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}$ )、プロピルアミンの塩化物、スルホン酸ブチル ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3\text{H}$ )、ニトロプロパン ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ )、ニトロヘキサン ( $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$ ) 等を単分子膜材料として用いることができる。尚、これらの表面処理剤や単分子膜材料には、半導体装置に対して汚染源となるアルカ

リ金属、重金属などを含まないものを用いる。

【0081】また、実施例においては、絶縁膜 20 の膜質を補うために層間膜 16 を形成したが、層間膜 16 は省略してもよい。この場合には、層間絶縁層 12 や配線 14 が基体に相当する。配線 14 はアルミニウム系合金に限定されず、公知の配線材料から構成することができる。

【0082】

【発明の効果】本発明によれば、絶縁膜を形成する際に、下地依存性を小さくすることができ、しかも配線パターンに対する依存性も少ない、良質で安定な平坦化された絶縁膜を成膜することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の第 1 の態様に係る絶縁層形成方法を説明するための半導体装置の模式的な一部断面図である。

【図 2】本発明の第 2 の態様に係る絶縁層形成方法を説明するための半導体装置の模式的な一部断面図である。

【図 3】本発明の絶縁層形成方法の実施に適した成膜装置の模式図である。

20 【符号の説明】

10 基板

12 層間絶縁層

14 配線

16 層間膜

18 表面処理層

18A 単分子膜

20 絶縁膜

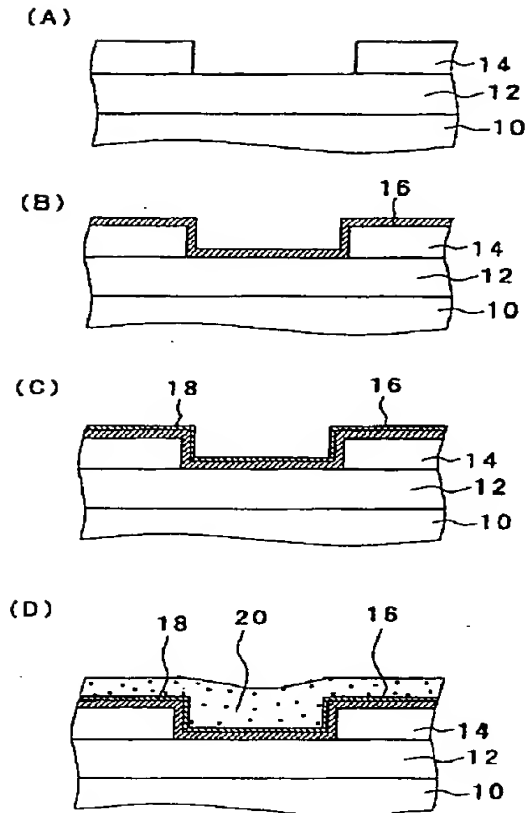
30 処理槽

32 展開溶媒

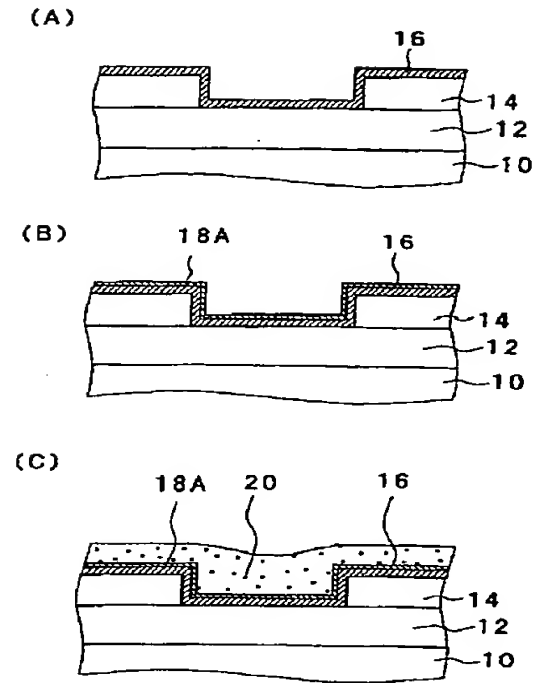
30 34 単分子膜材料

36 テフロン板

【図 1】



【図 2】



【図 3】

